

## SILICA HAVING UNIMODAL LARGE PORE DIAMETER PREPARED BY HYDROTHERMALLY TREATING SILICA POWDER

Patent Number: JP2000313614  
Publication date: 2000-11-14  
Inventor(s): ALCARAZ JOSEPH; JENNIFER S HOLMGREIN  
Applicant(s): UOP LLC  
Requested Patent: JP2000313614  
Application Number: JP19990118274 19990426  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01B33/18  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a large-pore diameter silica having a unimodal pore diameter distribution, a specific pore diameter, a specified surface area and a specific composition by bringing an aqueous suspension of a silica powder into contact with a mineralizing agent comprising inorganic anionic salts, an organic complexing agent or a mixture thereof under specific conditions, collecting the resultant silica and drying the collected silica.

**SOLUTION:** An aqueous suspension of a silica powder is brought into contact with a mineralizing agent selected from the group composed of inorganic anionic salts (e.g. a hydroxide, a carbonate or a fluoride anion), an organic complexing agent (e.g. diphenols or amines) or a mixture thereof at a temperature within the range of 85-300 deg.C for a time of 4 h to 9 days to collect the produced large- pore diameter silica powder. The collected silica powder is then dried. The obtained amorphous silica has <30 m<sup>2</sup>/g surface area, 30-2,500 nm pore diameter and a unimodal pore diameter distribution and contains >=10% Q3 silanols and <0.5% Q2 silanols judged by a nuclear magnetic resonance sign.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-313614  
(P2000-313614A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 1 B 33/18		C 0 1 B 33/18	E 4 G 0 7 2

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-118274	(71) 出願人 588055242 ユーオービー エルエルシー アメリカ合衆国 80017 イリノイズ, デ ス プレインズ, イースト アルゴンクイ ン ロード 25, ビー. オー. ボックス 5017
(22) 出願日 平成11年4月26日 (1999. 4. 26)	(72) 発明者 ジョウゼフ アルカラス アメリカ合衆国 イリノイズ, デス プレ インズ, イースト アルゴンクイン ロー ド 25
	(74) 代理人 100071478 弁理士 佐田 守雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ粉を熱水処理して調製したユニモーダル大孔径シリカ

## (57) 【要約】

【課題】 本発明の目的はユニモーダルな孔径分布と小さな表面積を有する大孔径シリカを調製することである。

【解決手段】 表面積が30m<sup>2</sup>/gで、サイズ範囲が30～2,500ナノメートルの孔でユニモーダルな孔径を有し、核磁気共鳴サインで判定して、少なくとも10%のQ<sup>3</sup>シラノール類と0.5%以下のQ<sup>2</sup>シラノール類を有するアモルファス・シリカ。

(2)

特開2000-313614

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 未満で、サイズ範囲が $30\sim 2,500$ ナノメートルの孔でユニモーダルな孔径分布を有し、核磁気共鳴サインで判定して、少なくとも10%のQ3シラノール類と0.5%未満のQ2シラノール類を有するアモルファス・シリカ。

【請求項2】 孔径中央値が少なくとも100ナノメートルである請求項1のシリカ。

【請求項3】 少なくとも13%のQ3シラノールを含んでいる請求項1のシリカ。

【請求項4】 孔径が $80\sim 1000$ ナノメートルである請求項1のシリカ。

【請求項5】 シリカ粉の水性懸濁液を無機陰イオンの塩類、有機錯化剤、あるいはそれらの混合物で構成されるグループから選択されるミネラル化剤と、 $85\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲の温度で4時間から8時間の時間で接触させるステップと、それによって生成された大孔径シリカ粉を収集するステップと、そして、上記大孔径シリカ粉を乾燥するステップで構成される $30\sim 2500$ ナノメートルの孔をつくりだすためのシリカ粉処理法。

【請求項6】 上記無機陰イオンが水酸化物、炭酸塩、フッ化物陰イオンで構成されるグループから選択されるものである請求項5の方法。

【請求項7】 上記有機錯化剤がジフェノール類、アミン類、キサンタネート類、ケトン類、及び多機能錯化剤によって構成されるグループから選択される請求項5の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は大孔径シリカに関するものである。より具体的には、本発明は孔径が $30\sim 1000$ ナノメートルの範囲でユニモーダルな分布の孔径を有するシリカに関するものである。本発明はまた、ユニモーダルなサイズ分布を有する大孔径シリカをつくるためのシリカの熱水処理に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 シリカはそれ自体、あるいは有機物質で被覆された形態で、クロマトグラフィーにおける固定相として用いられており、広い分野で使われて成功を収めている。クロマトグラフィーにおける新しいニーズが発生すると、シリカの性質を変えることによって対応されたので、いくつか別個の種類のシリカが固定相として用いられている。例えば、Okamotoと彼のグループは最近いくつかのキラル固定相、つまりキラル有機物質で被覆されキラル化合物を提供するためにラセミ混合物のクロマトグラフィー分離で用いられる固定相について述べており、そうした分離が基材として大孔径シリカ、つまり $30\sim 100$ ナノメートルの単位の孔を有するシリカを用いると非常にうまく行われることを見出した。例えば、

Y. Okamoto及びY. Kaide, J. Chromatography A, 666

2

(1994) 403-419参照。

【0003】 大孔径のシリカは手に入るが、その調製方法には高いコスト、低い再現性、そして限られた利用可能性が伴う。例えば、孔充填/溶融手順は孔径が100ナノメートルあるいはそれ以上の大孔径シリカの調製に用いられて成功を収めている。この手順では、シリカは初期加温法によって塩化ナトリウムなどの塩に含浸されるので、孔には塩化ナトリウムの溶液が満たされている。加温された物質は慎重に乾燥されて、その後、塩化ナトリウムが液化し、シリカの孔構造が破壊される温度まで加熱される。冷却すると、シリカは塩を核に再結晶し、シリカ全体に大孔径( $\geq 1,000$ ナノメートル)の孔を発生させる。その後、塩を洗い流して、上に述べたような大孔径構造を有するシリカが得られる。

【0004】 上に述べた方法で得られたシリカはバイモーダル孔分布を有していることが観察されている。第2に、得られたシリカはシリカを有機性コーティングの基質に用いる場合に重要なシラノール機能性を持っていたとしても、ごくわずかである。これはこの方法で用いられる高い焼成温度を考えれば当然である。最後に、この方法は商業的な量の製品をつくるのに適用するのは多少不都合である。

【0005】 本発明の目的は大孔径(少なくとも30ナノメートル)を有し、孔径分布が狭く、表面積が比較的小さく(1グラムあたり $20\sim 30$ 平方メートル)、そして $50\sim 150$ ミクロンの範囲の粒子を有するシリカをつくることである。そのような物質をつくるためのどの方法においても、その方法が商業的な操作に簡単に適用できること、再現可能な孔径及び分布が得られるように孔径を制御できること、シリカ全般に適用可能であること、そして比較的安価で特別の装置や厳しい熱処理を必要としないことが求められる。

【0006】 我々は、シリカ粉を $85\sim 300^\circ\text{C}$ の温度で、4時間から数日間程度ミネラル化剤と接触させるとユニモーダルな孔分布を有する孔径をシリカにもたらすことを見出した。このことはその孔径を簡単に制御し、特別の装置を必要とせずに効果的に実施することができ、先行技術の方法のような高温を用いる必要性を回避し、そして大型の商業的な規模で簡単に実施できる大孔径シリカを得るための一般的な方法を提供してくれる。

【0007】 米国特許出願No. 5,354,548は、油相がシリカ前駆体と適切な水溶性液体の50体積パーセント以上である水に油相を懸濁させた乳液を形成して、その乳液の持続的水相をゲル化することによって多孔性シリカを調製した。米国特許出願No. 3,888,972はシリカ・キセロゲルを $100\sim 380^\circ\text{C}$ の温度、 $1\sim 100$ 気圧で熱水処理して、その後、 $100\sim 300^\circ\text{C}$ で乾燥して、平均孔径が $23\sim 300$ ナノメートル範囲のシリカを得ている。キセロゲルは表面積が大きく(通常 $500\sim 900\text{m}^2/\text{g}$ )で孔径が $1\sim 10$ ナノメートル範囲の乾燥されたゲルである。米国特許出

(3)

特開 2000-313614

3

願No. 3,975,293はシリカ・ゲルをアンモニア性媒体中で加圧下で処理して、最大200ナノメートルの孔を得ている。米国特許出願No. 3,869,409では、アルカリ、アルカリ又はアルカリ土類金属塩、あるいはカーボン・ブラックを含むシリカの水性懸濁液を調製して、その後、(例えば、水分を蒸発させるなどの方法で)その懸濁液を乾燥させて大きめの孔を有するキセログルを調製する方法が教示されている。米国特許出願No. 3,526,603は加熱されたアンモニア溶液で酸固定シリカ・ヒドロゲルを洗浄して、塩基洗浄ヒドロゲルを中性化し、洗浄して、その後そのヒドロゲルを乾燥することによって中間的な密度のゲルをつくった。最後に、米国特許出願No. 4,474,824はゲルをアルカリ性媒体、あるいは酸性水溶液と80~110° F (27~38°C)の温度で接触させてそのざらざら性を増大させるための含水シリカ・ゲルを調製処理するための方法を教示している。

【0008】本発明を上記述べた技術とは違っている際立った特徴は大孔径シリカの調製においてシリカ粉を使用することである。本願においては、「シリカ粉」とは大きさ(つまり、直径、あるいは長さ)が25ミクロンから5mmの範囲の個別固体シリカ粒子の集合体を意味している。本発明でのシリカ粉の使用は先行技術の教示とはまったく異なっており、大孔径シリカを調製するための我々の方法をより一般的で、より便利、そして従来の方式より商業的な規模での製造により適したものになっている。本発明の方法はヒドロゲルを作成するステップを含まず、ゲル化も行わず、この点が先行技術との決定的な違いである。その代わりに、処理されたシリカ粉を直接分離、洗浄、乾燥し、そのまま用いることができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はユニモダルな孔径分布と小さな表面積を有する大孔径シリカの調製である。本発明の1つの実施の形態は大きさが30~2500ナノメートルの孔を有し、表面積が30m<sup>2</sup>/g以下のアモルファス状シリカを得るために85~300°Cの温度で4時間から数日間シリカ粉をミネラル化剤と接触させるステップを含んでいる。より具体的な1つの実施の形態では、そのミネラル化剤は水酸化物である。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は表面積が30m<sup>2</sup>/g未満で、サイズ範囲が30~2,500ナノメートルの孔でユニモダルな孔径分布を有し、核磁気共鳴サインで判定して、少なくとも10%のQ3シラノール類と0.5%未満のQ2シラノール類を有するアモルファス・シリカである。

【0011】

【発明の実施の形態】大孔径シリカを得るためにいくつかの先行技術に基づく方法があるが、そうした物質における孔サイズ分布はバイモダルである。1つの重要な特徴は、こうした先行技術に基づくいずれの方法もシリ

4

カ供給源としてシリカ粉を用いていないことである。我々の観察では、シリカを85~300°Cの温度で4時間から最大10日間までの範囲で時間を交えてミネラル化剤を接触させると、孔径は30~2500ナノメートルの範囲で、表面積が低く、アモルファス状のシリカが得られる。本発明は基本的にはミネラル化剤によるシリカ粉の熱水処理である。要するに、自発条件下で熱水処理が簡便に行われる。シリカ粉の水性スラリーとミネラル化剤の水溶液を85~200°Cの温度で4時間から最長10日間加熱する。

その後、回収された冷却水混合物からシリカ粉を回収して洗浄すると、本発明による大孔径シリカが得られる。

【0012】ミネラル化されるシリカ粉の性質は重要ではないが、具体的な結果には影響を及ぼす。例えば、高温で焼成されたシリカは低温で焼成されたシリカよりミネラル化に対してより抵抗性が高く、その結果、熱水処理で高温で焼成されたシリカはより小さな孔径を有しているが、それでも30~2500ナノメートルの範囲である。従って、1つの処理でつくりだされる具体的な孔径は処理されるシリカの性質に依存するが、大孔径導入という事実はシリカの性質には依存しない。通常、シリカ粉は20~60重量%の水性スラリーとして用いられるが、これは単に都合上の問題である。スラリー内に存在するシリカ粉の量は本発明における重要な点ではない。

【0013】本発明によるミネラル化剤はシリカを部分的に溶解させて長鎖を破壊するという機能を果たす。シリカに大孔径を発生させるのは持続的分解と、その後の再組織、再構成の連続的プロセスである。その結果、シリカをうまく部分的に溶解するものであれば、どんな薬剤でも本発明のミネラル化剤として用いることができる。ミネラル化剤の例としては、水酸化物、炭酸塩、及びフッ化物などの無機陰イオン、(カテコールなどの)ジフェノール類、(エチレンジアミン、2,2'-ビピリジンなどの)アミン類、キサンタン類、(アセチルアセトネートなどの)ケトン類などの有機錯化剤、そして(エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸などの)複数の機能基を有する複合化などが含まれる。ミネラル化剤が上に述べた薬剤のいずれか1つである場合、陰イオン源である塩の性質は、その塩が簡単に使える程度の十分な水溶性を持つ限り、重要ではない。塩の適切な陽イオンの例としてはアルカリ金属陽イオン、特にナトリウム及びカリウム、アンモニウム及び第四級アンモニウム陽イオン、及びいくつかのアルカリ土類陽イオン、特にマグネシウムなどがある。しかしながら、陽イオンの性質は得られる塩が十分な水溶性を有しているかぎり重要ではないことを強調しておかねばならない。つまり、陽イオンは本発明においては特別な機能は果たさないのである。上に述べた例は単に説明目的のためであって、すべてを列挙した訳ではなく、一般的に、好適なミネラル化剤はシリカ分野の当業者にはよく知られている。

【0014】本発明によるミネラル化剤は0.2~11重量

(4)

特開2000-313614

5

6

%の範囲の濃度で用いることができる。用いられる具体的な濃度はミネラル化剤の性質やシリカ源、そして望ましい孔径に依存する。一般的に、ミネラル化剤が強ければ強いほど、つまり、シリカを部分的に溶解しようとするその能力が強い程、任意の孔径-シリカの組み合わせに対してその濃度は低くなる。孔径を大きくしようとすると、通常は濃度を増大することが必要になる。同様に、シリカ源の分解に対する抵抗性が高ければ高い程、ミネラル化剤の濃度は高くなる。上に述べたことは本発明によるミネラル化剤によるシリカ分解の論理的な結果に過ぎない。ミネラル化剤をシリカと接触させるpHは基本的にはミネラル化剤自体に依存する。例えば、水酸化物及び炭酸塩がミネラル化剤である場合、pHは塩基性、つまり8以上であることが必要である。一方、フッ化物がミネラル化剤として用いられる場合、5.5~6.6のpH範囲でミネラル化を行うのが都合が良いことが分かった。一般的に、ミネラル化剤に固有のpHは用いられる水溶液のpHである。

【0015】シリカ粉は通常85~300°Cの温度範囲で大気圧下で処理される。本発明の実施についてはより高めの温度が用いられるが、これらは通常は好適ではない。100~200°Cの範囲の温度は好ましい温度範囲である。処理時間は4時間程度の短時間の場合もあるし、10日程度の長時間の場合もある。上に述べたように、より高めの温度でより長時間処理するとより大孔径のシリカが得られる。

【0016】本発明によって形成されるシリカはアモルファス状であり、著しく狭いユニモーダルな孔径分布を有している場合が多い。具体的には、孔径分布は通常、その孔の50%が平均的孔径の10%以内であり、多くの場合、平均孔径の5ナノメートル以内である。従って、100ナノメートルの孔径中央値を有しているとして特徴付けられるシリカはその孔の50%が90~110ナノメートルの範囲であり、多くの場合95~105ナノメートルの範囲である。このシリカは大孔径が30~2500ナノメートルの範囲で表面積が30m<sup>2</sup>/g以下であるが、最大1000ナノメートルの範囲の孔径のシリカが好ましく、最大400ナノメートルの範囲の平均孔径のシリカが最も普通であり、平均孔径が100ナノメートルのシリカがより好ましい。非常に重要なことであるが、導入される大孔径の大きさは上に述べたように制御可能であり、これは本発明による方法の独自の利点である。

【0017】同様に重要なことであるが、本発明によるシリカは核磁気共鳴分析法で判定してQ3シラノールだけを示す。つまり、核磁気共鳴分析法によって、異なったタイプのシラノール類のOH基を区別することができ、この件については、“Solid State NMR for Chemists”, Colin A. Fyfe, CPC Press, 1983, pp337-61参照。『Q3シラノール』とはSi(O Si)<sub>3</sub>(OH)を意味しており、『Q2シラノール』とはSi(O Si)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>内のOHを意味している。つまり、本発明によるシリカは少なくとも10%、そして通常は13%のQ3シラノールを含んでおり、Q2シラノールは0.5%以下である。こうした独特のNMRサインは先行技術によるシリカとは明確な違いを示している。先行技術に基づく孔充填/溶融法によって調製される大孔径シリカは、その素材が受ける高焼成温度を考えれば理解できることであるが、Q3（あるいはQ2）シラノールを持っていないので、これは重要である。従って、本発明によって得られるシリカと先行技術によって得られる大孔径シリカとは明確な違いがある。シラノールOH基は基材として用いられた場合にその後の有機性コーティングのシリカへの結合において重要であると考えられるので、Q3シラノールの存在も重要である。従って、本発明による物質が先行技術のものとは明らかに異なっているだけでなく、本発明による物質は本発明による大孔径シリカのための想定される主な使用方法である有機性コーティングのために基材として用いられる場合にも好適である。

【0018】

【実施例】一般的調製法：すべての熱水処理は好適な条件下で行われた。シリカ粉（25~54%固形分）とミネラル化剤を含んだ溶液で構成される水性スラリーを密封した125cc Parr反応器内に入れて、その後、100~200°Cで4時間から数日間、静的条件下で加圧空気下に置いた。シリカ粉を回収して、遠心分離あるいはろ過によって洗浄した。

【0019】比較のために、大孔径シリカをI. Novak及びD. Berek, J. Chromatography A, 665 (1994) 33-6の手順に従って孔充填/溶融法を調製した。本発明による大孔径シリカの調製における実験的変数を表1に要約して示す。これらの物質のいくつかの重要な物理的特性を表2に要約して示す。

【0020】

【表1】

(5)

特開2000-319614

7

8

熱水処理シリカの試料調製

試料	重量% (スラリー)	ミネラル化試薬及び濃度	T (°C)	t (日)
A	54	NaOH, Si/OH=95	124	1
B	25	NaOH, Si/OH=95	151	1
C	54	NaOH, Si/OH=95	151	1
D	54	NaOH, Si/OH=95	200	1
E	54	NaOH, Si/OH=11	152	1
F	54	NaF, Si/F=44	131	1
G	54	NaCl, Si/Cl=2	200	1
H	54	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Si/CO <sub>3</sub> =11	152	1

\* : 水に対する固形分重量%

【0021】

\* \* 【表2】

シリカの試料特性

試料	表面積*	孔体積*	孔径*	%Q3シラノール
文献1 <sup>a</sup>	350	0.99	114	28
文献2 <sup>b</sup>	17	1.3	2940	0
A	98	0.54	230	
B	51	0.74	350	
C	50	0.67	610	
D	9	0.59	3500	18
E	71	0.73	400	
F	43	0.75	1010	
G	39	0.70	1010	
H	29	0.70	1210	17

【0022】a) BET測定による1グラムあたり表面積(平方メートル)

b) 水銀含浸で測定した1グラムあたりの孔体積

c) 直径300ナノメートル以上の孔に関しては水銀含浸で、300ナノメートル以下の孔に関しては窒素吸収で測定した孔サイズ(直径、ナノメートル)

d) シリカ粉(Zorbax LP)はBTR Separationsから入手して、熱水処理されたシリカに用いられた。

e) NovakとBerekの孔充填/溶融手順、つまり800°Cで調製。

【0023】

【発明の効果】本発明の利点は常に比較的低い低温を使用すること、開始物質としてシリカ粉を使用すること、そして、得られる多孔性シリカの商業的な規模での調製に簡単に適用できることである。本発明は簡単で非常に効果的であり、導入される孔のサイズ全体で比較的高度の制御が可能である。本発明のうまい、そして効果的な実践はどの理論とも無関係であるが、我々は本発明による方法が合理的に理解される好適なモデルを提供してく

れる仮説をつくりあげた。我々は「ミネラル化剤」がシリカの長鎖を破壊するように作用すると考える。これは全体構造を破壊するためにシリカのいくつかの小部分を溶解することと同じ意味である。シリカが部分的に溶解されるだけであるから、シリカ構造の連続的な再組織、再構成が行われる。シリカを溶解したり再構成する程度は分解の速度及び再組織の速度と関係している。その結果、ミネラル化剤の量とシリカの履歴(例えば、先行技術による焼成温度)の両方が導入される孔のサイズへの影響において重要な役割を果たす。両方とも孔径を制御する手段とみなすことができ、一般的に、ミネラル化条件が緩やかであればある程、小さな孔が導入される。また、上に述べたモデルから、温度が増大すると(ミネラル化条件がより厳しくなると)孔径も増大するということも言い得る。我々としては、本発明による方法が形成される孔のサイズに対しての制御を可能にしてくれ、形成される孔の数を制御しなくても孔の分布が均一であることを強調したい。

(6)

特開2000-313614

フロントページの続き

(72)発明者 ジェニファー エス. ホールムグレイ  
アメリカ合衆国 イリノイズ, デス プレ  
インズ, イースト アルゴンクイン ロー  
ド 25

F ターム(参考) 4G072 AA25 BB05 BB13 DD05 DD06  
DD07 GG01 HH14 HH28 JJ22  
JJ34 JJ42 LL06 MM03 RR19  
TT01 TT05 TT08 UU13 UU30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**